Messungen über die spezifische Wärme und Schmelzwärme des α-Silberjodids

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Martin Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Helmut Hennicke
aus Halle (Saale)

Halle (Saale) 1938

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Smekal
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kast

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck: Ostdeutsche Druckerei und Verlagsanstalt, Inh. Otto Jung, Halle (Saale)

Inhaltsverzeichnis

I. Physikalisch-chemische Eigenschaften des Silberjodids.

II. Kalorimetrie bei höheren Temperaturen.

III. Versuchsanordnung.

IV. Meßverfahren und Auswertung.

V. Ergebnisse.

VI. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Schrifttumsnachweis.

I. Physikalisch-chemische Eigenschaften des Silberjodids.

Das in vieler Hinsicht merkwürdige Verhalten des Silberjodids läßt sich auf Grund der neueren Strukturuntersuchungen von Wilsey *(1, 1a)*, Strock *(2, 2a)*, Helmholtz *(3)* u. a. *(4, 5, 6, 7)* durch die Gitterstruktur der jeweils vorliegenden Modifikation eindeutig erklären.

Nach den bisherigen Untersuchungen kann das Silberjodid in folgenden Formen auftreten:

a) im Tieftemperaturgebiet (unterhalb 146° C)

1. reguläre Struktur, Zinkblendegitter (γ-Form), bis 135° C stabil, von 135°—146° metastabil;
2. hexagonale Struktur, Wurtzitgitter (β-Form), von 135°—146° stabil, unterhalb 135° metastabil, aber unbegrenzt haltbar, wie der natürlich vorkommende Jodyrit zeigt;

b) im Hochtemperaturgebiet (von 146° C bis zum Schmelzpunkt 555° C)

3. reguläre Struktur, eigener Gittertyp (α-Form), (verschieden von dem der γ-Modifikation).
   Das Gitter dieser Hochtemperaturform besteht aus einem kubisch-innenzentrierten Jodionengitter; die zugehörigen Silberionen sind an keine festen Plätze gebunden, sondern erfüllen — unabhängig voneinander — wie eine Flüssigkeit die freien Räume des Jodgitters.

c) Schließlich existiert auch bei erhöhtem Druck (ca. 3000 kg/cm²) eine weitere — im einzelnen noch nicht näher untersuchte — Modifikation (Tammann *(8)*).

Beim Erstarren aus dem Schmelzfluß bildet sich (unter Normaldruck) zunächst die α-Modifikation und nach Unterschreitung des Umwandlungspunktes die β-Form; wie bereits erwähnt, stellt sie zwar nur bis 135° herab die in diesem Gebiet einzig stabile Modifikation dar, ist aber auch unterhalb dieser Temperatur haltbar. Die Metastabilität macht sich bei Zufuhr äußerer Energie (z. B. Verreiben) bemerkbar: Es entsteht sofort die nunmehr stabile γ-Form.

Normalerweise treten (unterhalb des Umwandlungspunktes) die beiden Tieftemperaturmodifikationen (β, γ) nebeneinander, d. h. ge-

mischt, im selben Präparat auf (z. B. bei der üblichen Darstellung von AgJ durch Fällung aus $AgNO_3$- mit KJ-Lösung). Um ein physikalisch reines Silberjodid *(9, 9a)* zu erhalten, ist es erforderlich, das vorliegende Präparat in die bei der betreffenden Arbeitstemperatur stabile Form zu überführen. Eine ausführliche Diskussion der Bedingungen zur Reindarstellung der beiden Modifikationen findet sich bei Bloch und Möller *(10)*.

Während sich die beiden Tieftemperaturformen im Gitteraufbau verhältnismäßig wenig unterscheiden, zeigt das Gitter der Hochtemperaturmodifikation einen wesentlich anderen Aufbau. In der β- und γ-Form nehmen sowohl die Silber- als auch die Jodionen — wie bei den meisten anderen Salzen[1]) — feste Gitterplätze ein; dagegen trifft dies bei der α-Form nur noch für die Jodionen zu, so daß die Umwandlung im wesentlichen durch ein „Schmelzen" des Silberionengitters zu kennzeichnen ist; am eigentlichen Schmelzpunkt (555° C) bricht dann nur noch das Jodionengitter zusammen.

Der Umwandlungspunkt macht sich durch eine Unstetigkeit in den verschiedensten physikalischen Eigenschaften des Silberjodids bemerkbar. Beim Übergang zur Hochtemperaturmodifikation ändert sich die Farbe sprunghaft von gelbgrün in rotgelb; die Doppelbrechung der β-Modifikation verschwindet infolge der Umwandlung in einen kubischen Zustand; die Dichte erhöht sich um etwa 6% *(9, 9a)*

von 5,69 unterhalb 146°
auf 6,01 oberhalb 146°;

der kubische Ausdehnungskoeffizient ändert sich nach Größe und Vorzeichen *(14, 15)*

von $-1{,}75 \cdot 10^{-5}$ unterhalb 146°
auf $+6{,}92 \cdot 10^{-5}$ oberhalb 146°[2]).

Die auffallendste Änderung am Umwandlungspunkt erleidet das elektrische Leitvermögen *(16, 17)*. Während in den Tieftemperaturmodifikationen das Silberjodid einen schlechten Leiter darstellt,

$$\varkappa_{146^\circ} = 3 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$$

---

[1]) Eine ähnliche Struktur wie das α-AgJ zeigen die Hochtemperaturmodifikationen der Salze:
Ag_2HgJ_4, Cu_2HgJ_4 (Ketelaar *(11a)*),
Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te, Cu_2S, Cu_2Se (Rahlfs *(12)*).
Weitere Angaben s. Smekal *(13)*.

[2]) Beim Abkühlen des aus dem Schmelzfluß erstarrten Silberjodids unter den Umwandlungspunkt führt die — durch den negativen Ausdehnungskoeffizienten bedingte — Volumenzunahme in Verbindung mit der Fähigkeit des geschmolzenen Salzes, an den Gefäßwänden zu haften, zu der gewaltsamen Ausweitung — evtl. Zerstörung — des Gefäßes.

weist die Hochtemperaturform ein Leitvermögen auf,

$$\varkappa_{146^0} = 1{,}3\ \Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$$

das bereits beim Umwandlungspunkt von der gleichen Größenordnung wie jenes der Schmelze ist.

Da festgestellt wurde, daß sowohl unter- als auch oberhalb des Umwandlungspunktes reine Kationenleitung vorliegt, ist der Leitfähigkeitssprung darauf zurückzuführen, daß im Hochtemperaturgebiet die Silberionen nahezu freie Beweglichkeit besitzen, während im Tieftemperaturgebiet die Zuführung einer beträchtlichen Mindestenergie erforderlich ist, um die Silberionen für die elektrolytische Leitung beweglich zu machen.

Von besonderem Interesse wäre ferner eine Kenntnis der thermischen Energiegrößen des Silberjodids. Bisher sind nur die spezifischen Wärmen unterhalb 146° C sowie die Umwandlungswärme gemessen worden; die spezifische Wärme oberhalb 146°[1]) und auch die der Schmelze sind ebensowenig bekannt wie die Schmelzwärme.

Die Ermittlung dieser Größen war das Ziel der vorliegenden Untersuchung. Zu diesem Zwecke mußte eine Kalorimeteranordnung für das Arbeiten in höheren Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung der Eigenarten des Silberjodids entwickelt werden. Infolge äußerer Umstände wurde die Arbeit nicht bis zur Gewinnung von Präzisionsdaten durchgeführt, sondern nach der Entwicklung der Apparatur und ersten orientierenden Meßergebnissen abgebrochen.

II. Kalorimetrie bei höheren Temperaturen.

Die Bestimmung der spezifischen Wärme fester Körper bei höheren Temperaturen (oberhalb 100° C) nach den Methoden der „primären Zustandsänderung" *(18)* (Mischungsmethode) hat ihre weitgehende Vervollkommnung durch die Untersuchungen von Jaeger und Rosenbohm *(19)* erfahren, welche mit Hilfe eines verbesserten Magnusschen Kupferkalorimeters Präzisionsbestimmungen (bis auf 0,1 % genau) ausführten. Allerdings hat diese Methode den wesentlichen Nachteil, daß direkt nur mittlere spezifische Wärmen bestimmt werden können.

Um Einzelheiten über das thermische Verhalten einer Substanz, insbesondere bei Phasenumwandlungen, aussagen zu können, ist es dagegen erforderlich, die wahren spezifischen Wärmen zu messen, was nur nach der Methode der „primären Energiezufuhr" *(18)* möglich ist.

[1]) Es liegt lediglich eine Bestimmung der mittleren spezifischen Wärme des α-AgJ durch Bellati und Romanese *(26)* vor.

Wie die bisher auf diese Weise durchgeführten Arbeiten *(20, 21, 22, 23, 24)* gezeigt haben, treten dabei erhebliche Schwierigkeiten auf. Vor allem werden an die verwendeten Materialien besondere Anforderungen gestellt (hoher Schmelzpunkt, Widerstandsfähigkeit gegen Oxydation, gute elektrische Isolation bzw. gute Wärmeleitfähigkeit u. a.), da bei dieser Methode die zu untersuchende Substanz sich längere Zeit auf der hohen Versuchstemperatur befindet. Weiterhin erfordert die Konstanz der Ausgangstemperatur (die doch meist mittels elektrischer Heizung hergestellt wird) eine saubere und schnelle Spannungsregelung.

Diese Schwierigkeiten wurden in den genannten Arbeiten, die sich in der Hauptsache mit massiven festen Körpern, nur in wenigen Fällen mit Salzen, gar nicht aber mit der Bestimmung von Schmelzwärmen befaßten, auf verschiedene Weisen überwunden.

Im vorliegenden Falle kamen neue Schwierigkeiten hinzu, die vor allem durch die Eigentümlichkeit der Silbersalze bedingt waren. Bekanntlich lösen sich Metalle in geschmolzenen Silberhaloiden kolloidal auf, so daß fast immer eine mehr oder minder starke Verunreinigung der Schmelze durch Metallnebel zu erwarten ist. Andererseits verbietet sich die Verwendung von Quarz oder Porzellan als Substanzgefäß, da ja die Silberhaloide, insbesondere das Jodid, beim Wiedererstarren aus der Schmelze an den Gefäßwänden haften und diese deformieren bzw. zertrümmern (vgl. S. 6). Um eine Beschädigung der Apparatur zu vermeiden, ist daher die Verwendung von chemisch widerstandsfähigem Metall als Kalorimetergefäß unerläßlich. Die damit verbundene Verunreinigungsgefahr muß durch Wahl eines geeigneten Metalles entsprechend vermindert werden.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte und auf Grund zahlreicher Vorversuche wurde die im folgenden beschriebene Anordnung entwickelt. Sie lieferte die spezifische und die Schmelzwärme vorläufig mit $\pm 2{,}5\%$ Genauigkeit, dürfte aber — nach Anbringung der später zu erwähnenden Verbesserungen — noch wesentlich genauere Messungen erlauben[1]).

III. Versuchsanordnung.

Die zu untersuchende Substanz befand sich in einem zweiteiligen Platingefäß (Fig. 1) von den nach der Theorie der Wärmeleitung *(36, 37)* berechneten Abmessungen:

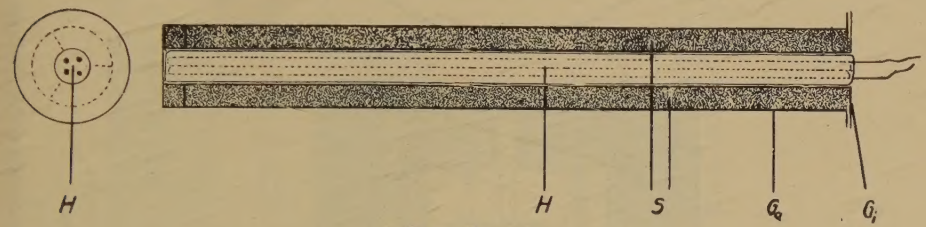
Höhe: 100 mm, Wandstärke: 0,25 mm,

[1]) Über allgemein zu beachtende Grundsätze beim Bau kalorimetrischer Apparaturen s. White *(38)*.

Durchmesser des inneren Zylinders: 5 mm,
Durchmesser des äußeren Zylinders: 10 mm.

Der innere Zylinder diente zur Aufnahme eines Heizkörpers, der Raum zwischen beiden Zylindern enthielt die Substanz.

Das von einem Platinwiderstandthermometer umgebene Substanzgefäß lag in einem nur wenig größeren silbernen Hüllgefäß, welches seinerseits in einem dickwandigen Kupferzylinder durch drei Quarzstäbe genau zentrisch befestigt war (Fig. 2). Dieses Kupfergefäß hatte den Zweck, dem Kalorimeter eine genau definierte Umgebung von einheitlicher Temperatur zu liefern.



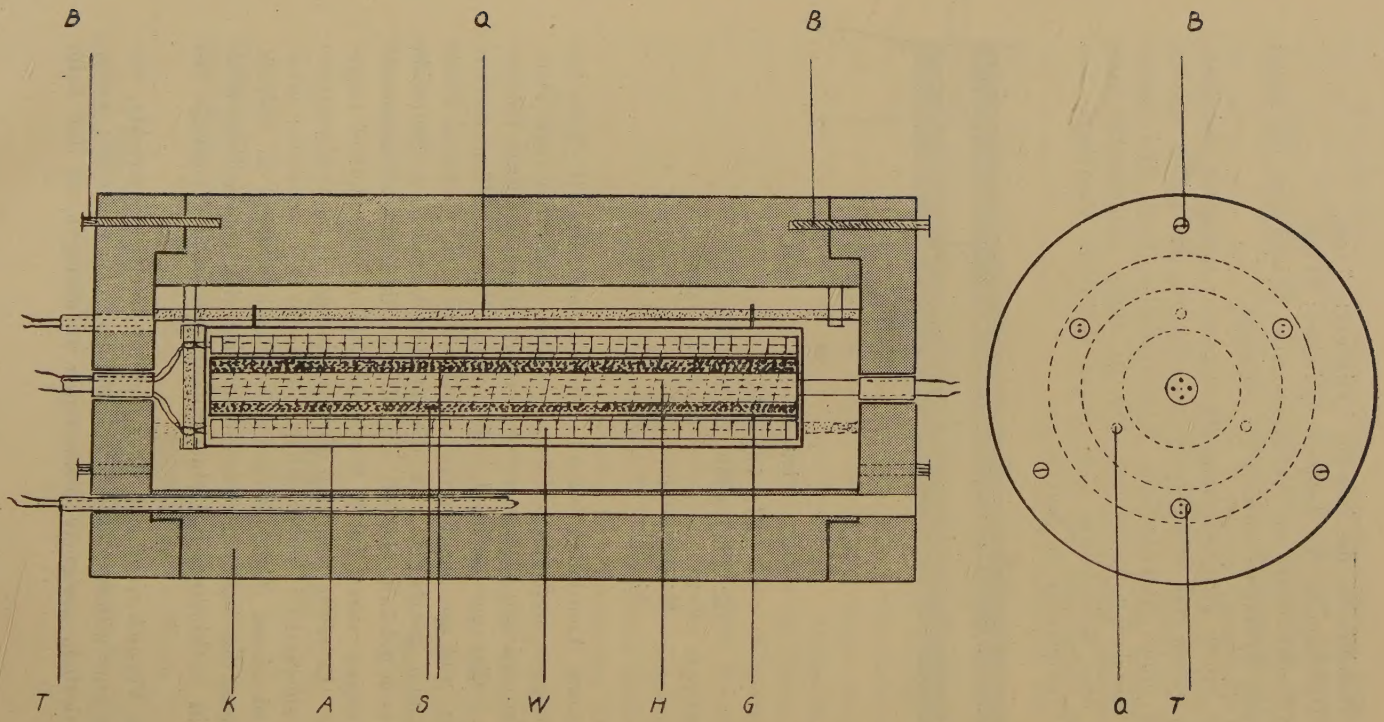
Figur 1.

Platingefäß

G_a: Platingefäß, äußerer Zylinder
G_i: „ innerer Zylinder
H: Heizkörper
S: Substanz (AgJ)

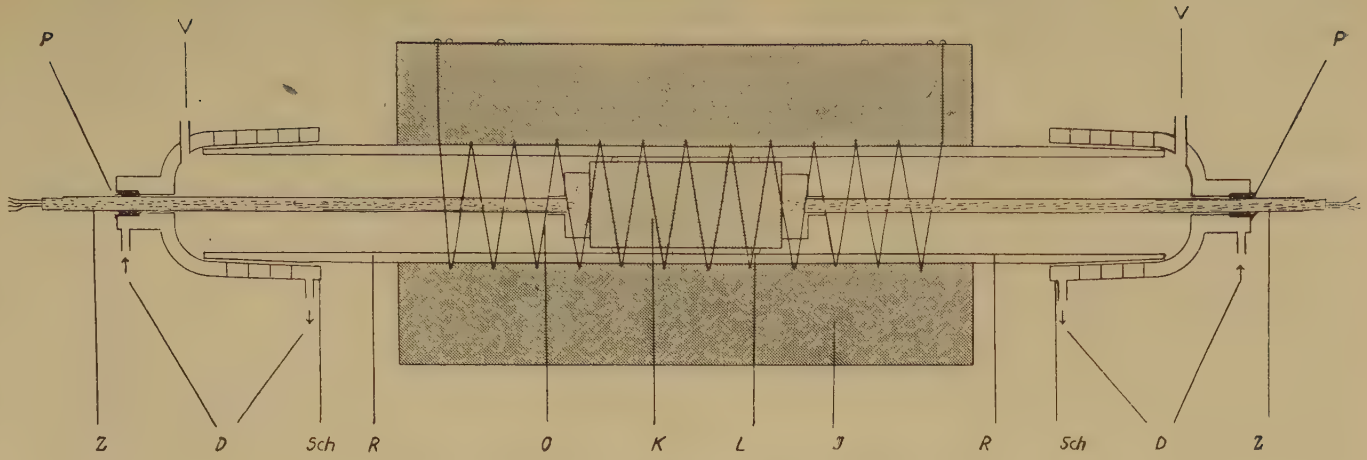
Die gesamte Anordnung befand sich in einem „Rotosil"-Rohr von 10 cm Durchmesser und 80 cm Länge; es trug eine dreiteilige Heizwicklung (Chromnickel), welche zwecks Verhinderung unnützer Wärmeabgabe nach außen entsprechend isoliert war. Um die Wärmeverluste herabzusetzen, und um das Kupfer vor Oxydation zu schützen, wurde nur im Vakuum gearbeitet. Zu diesem Zweck war das Quarzrohr beiderseits durch gekühlte Schliffe abgedichtet; die nötigen Temperatur- und Heizleitungen waren durch Pizeïn-Kittstellen vakuumdicht eingeführt (Fig. 3). Es zeigte sich, daß die Anordnung bis zu Temperaturen von 600° C einwandfrei vakuumdicht (10^{-3} mm Hg) arbeitete; allerdings war bei diesen Temperaturen die Pumpe dauernd in Betrieb. Zur Herstellung des Vakuums stand eine einstufige Quecksilber-Diffusionspumpe in Verbindung mit einer rotierenden Gaede-Vorpumpe zur Verfügung.

Da eine Versuchsreihe sich über mehrere Wochen erstreckte, wobei die Apparatur während dieser Zeit ununterbrochen arbeiten mußte, war es erforderlich, geeignete Sicherungen anzubringen, so daß beim



Figur 2. Vollständiges Kalorimeter mit „Umgebung“

G: Platingefäß
H: Heizkörper (vgl. Fig. 1)
S: Substanz
W: Widerstandthermometer
A: Einhüllendes Silbergefäß
Q: Quarzstäbe zum Zentrieren des Kalorimeters im Kupferzylinder
K: Kupferzylinder
T: Thermoelemente
B: Befestigungsschrauben des Zylinderdeckels



Figur 3. Ofenanordnung.

R: Rotosil-Rohr mit beiderseitigem Kernschliff 1:10
Sch: Hülsenschliff (Messing) mit Wasserkühlung
D: Zu- bzw. Abfluß der Wasserkühlung
V: Stutzen zur Vakuum- bzw. Stickstoffleitung
Z: Isolierte Zuführung (für Heizkörper, Widerstandthermometer und Thermoelemente)
P: Pizeïn-Kittstellen
O: Ofenwicklung
I: Ofenisolierung (Schlackenwolle, Asbestmantel)
K: Kupferzylinder mit Kalorimetergefäß

Aussetzen von Wasserleitung bzw. Vakuumpumpe automatisch die Hauptheizung ausgeschaltet wurde. Außerdem war der evakuierte Raum noch an eine Stickstofflasche angeschlossen, damit im Falle des Undichtwerdens während einer Messung bei hohen Temperaturen die Abkühlung der empfindlichen Kalorimeteranordnung zunächst in der neutralen Stickstoffatmosphäre erfolgen konnte, und somit eine schädliche Oxydation durch einströmende Luft vermieden wurde.

Der das Quarzrohr umgebende Ofen konnte infolge zweier zur Hauptwicklung zusätzlicher Heizwicklungen (an den Enden) derart geheizt werden, daß das Kupfergefäß im Inneren eine völlig einheitliche Temperatur aufwies. Verwendet wurde Wechselstrom aus dem städtischen Netz, der über einen Stufentransformator grob auf die erforderliche Spannung gebracht und durch Widerstände fein geregelt wurde. Da das Netz tagsüber erhebliche Spannungsschwankungen aufwies und ein entsprechender Spannungsregler nicht zur Verfügung stand, mußten die Untersuchungen auf die Nachtzeit verlegt werden. Mittels eines von den Werken der Stadt Halle freundlicherweise zur Verfügung gestellten registrierenden Voltmeters wurde die Zeit konstanter Netzspannung genau festgestellt.

Wie bereits gesagt, wurde dem Kalorimeter die Wärme durch einen im Inneren angebrachten Heizkörper zugeführt. Dieser Heizkörper bestand aus einem Steatit-Magnesia-Rohr (Länge: 100 mm, Durchmesser: 5 mm) mit vier Durchbohrungen, in welchen ein Chromnickeldraht aufgespannt war. Die Heizung erfolgte ebenfalls mit Wechselstrom (ca. 5 Volt, 0,2 Amp.), wobei die Stromstärke durch ein im Stromkreise liegendes astatisches Präzisionsamperemeter, die Spannung mittels besonderer Potentialdrähte an den Enden der Heizung durch ein Präzisionsvoltmeter gemessen wurde.

Um vor Spannungsschwankungen jeder Art gesichert zu sein, wurde ein Eisenwasserstoffwiderstand eingebaut, der die Abweichungen vom eingestellten Werte auf einen unmeßbar kleinen Betrag herabsetzte.

Die Heizzeit wurde mittels eines nach dem Nauener Zeitzeichen geeichten Chronometers gemessen. Die Temperatur des umgebenden Kupfergefäßes wurde mittels dreier Ni/Ni-Cr-Thermoelemente ermittelt, welche, durch Porzellanrohre geschützt, so verteilt waren, daß die Temperaturkontrolle sowohl längs der Achse als auch längs des Umfanges möglich war. Auf diese Weise konnte die bereits genannte Temperaturhomogenität leicht erreicht werden.

Zur Messung der Oberflächentemperatur des Kalorimetergefäßes diente das genannte Platinwiderstandthermometer. Es umgab das Substanzgefäß längs der gesamten Mantelfläche und zeigte so die mittlere

Oberflächentemperatur an. Das Thermometer bestand aus gealtertem, 0,08 mm starkem Platindraht, welcher bifilar auf ein aus sechs Stäben bestehendes Quarzgerüst zwischen passend abgeschliffene Isolierperlen (Steatit-Magnesia) aufgewickelt war. An den Enden waren — wie üblich — je zwei Zuführungsdrähte aus Silber angelötet; die Isolation bis zum Austritt aus der Ofenanordnung erfolgte durch Isolierperlen bzw. -rohre. Den nötigen mechanischen Halt erhielt das Quarzgerüst durch ein Chromnickelgestell.

Da die Messungen zunächst orientierender Art sein sollten, wurde die Eichung nicht in Temperaturbädern, sondern durch wiederholten Vergleich mit einem geeichten Platin-Platinrhodiumelement der Firma Heraeus vorgenommen.

Die Messung der Thermospannung wie auch des Widerstandes des Platinwiderstandthermometers erfolgte mit einem thermokraftfreien Diesselhorstschen Kompensationsapparat in Verbindung mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Normalelement.

IV. Messverfahren und Auswertung.

Jeder vollständige Versuch zur Bestimmung der spezifischen Wärme bei einer bestimmten Temperatur erforderte:

1. Ermittlung der Wärmekapazität des Leergefäßes (durch elektrische Eichung vor Beginn einer Versuchsreihe).
2. Füllung des Kalorimetergefäßes mit einer abgewogenen Substanzmenge und Einbau in die Apparatur.
3. Zuführung einer bestimmten Heizenergie innerhalb einer zu messenden Zeit und Beobachtung des Temperaturanstieges des Kalorimeters bei gleichzeitiger Konstanthaltung (bzw. Regelung) der Temperatur des Hauptofens.
4. Bestimmung der Wärmeverluste des Kalorimeters durch gesonderten Nachversuch.

Als Ausgangsmaterial wurde chemisch reines Silberjodid der Firma Riedel-de Haën benutzt. Das Salz wurde zuerst im Dunkeln geschmolzen und nach dem Erstarren pulverisiert; die Ausgangsform war somit wasserfrei und „physikalisch rein“ (γ-Modifikation). Anschließend wurde das Silberjodid sofort in das Platingefäß eingefüllt und dieses dann verschweißt, da sich bei den Vorversuchen ergeben hatte, daß ein Verlöten mit Silber ungenügend war.

Ein Versuchsgang vollzog sich in der Weise, daß nach erfolgtem Einbau und Abdichten der Apparatur zuerst das erforderliche Vakuum hergestellt und dann der Hauptofen auf die gewünschte Tem-

peratur gebracht wurde. Sobald konstante Anfangstemperatur herrschte, wurde die Kalorimeterheizung angestellt; die Heizung erfolgte durchschnittlich mit 1 Watt, was einem mittleren Temperaturanstieg von 0,5° C/Min. entsprach.

Die genaue Ermittlung des Temperaturverlaufes während einer Heizperiode geschah in der Weise, daß am Kompensationsapparat ein bestimmter Widerstands- bzw. Spannungswert eingestellt und der Durchgang des Galvanometers durch den Nullwert ermittelt wurde. Die zugehörige Zeitablesung konnte nach Gehör auf $\pm 1/5$ sec. genau erfolgen. Die Gesamtheizung dauerte bei der Bestimmung der spezifischen Wärme etwa 15 Min., bei Umwandlungen über 30 Min., was einen mittleren Gesamtanstieg der Temperatur von 10° C ergab.

Der Temperaturgang des Hauptofens erreichte wegen der zur Nachtzeit kaum vorhandenen Spannungsschwankungen nur sehr geringe Werte und konnte daher bei der Wärmeverlustberechnung als linear angesetzt werden, wozu auch die große Wärmekapazität des Ofens berechtigte; dies wurde durch wiederholte Nachprüfung bestätigt.

Die Ermittlung der Wärmeverluste während einer Versuchsperiode geschah gesondert durch einen an die Hauptmessung unmittelbar anschließenden Nachversuch in der Weise, daß die bei Zuführung einer gewissen Heizenergie sich einstellende Endtemperatur des Kalorimeters beobachtet wurde. Der Wärmeverlust beruhte wegen des Vakuums in erster Linie auf Strahlung und nur in geringem Maße auf Wärmeleitung. Die Messungen wurden für verschiedene Temperaturdifferenzen zwischen Kalorimeter und „Umgebung" angestellt, und ergaben, daß die Wärmeverluste proportional der Differenz der 3. Potenzen der absoluten Temperaturen (von Kalorimeter und „Umgebung") waren.

Der gesamte Wärmeverlust bei einem Versuch (d. h. während eines Temperaturanstieges) errechnet sich durch Einsetzen der Temperatur-Zeitkurve

$$T = G(t)$$

in die Wärmeverlustkurve

$$V = F(T) = T^3 - T_0^3$$

also

$$V = F(G[t])$$

Integration vom Heizbeginn t_a bis zur Zeit des Temperaturmaximums t_m ergibt:

$$V = \int_{ta}^{tm} F(G[t]) \frac{dG[t]}{dt} dt$$

Dieses Integral wurde unter Zugrundelegung eines treppenförmigen Verlaufes der Temperatur-Zeitkurve berechnet, wobei die Temperatur von Zeitmitte zu Zeitmitte zwischen zwei aufeinander folgenden Messungen als konstant angesehen wurde. Durch Summation aller während je eines Intervalles $\triangle t$ konstanter Wärmeverluste $\triangle V$ ergibt sich der Gesamtverlust. Der durch die treppenförmige Annäherung bedingte Fehler wurde durch eine große Anzahl von Ablesungen möglichst verringert und dürfte weit unter der allgemeinen Fehlergrenze liegen.

Die Berechnung der mittleren spezifischen Wärme zwischen den Temperaturen Θ_a und Θ_m geschah nach der Formel:

$$\bar{s} = \frac{(L \cdot t_d - V) \cdot 0{,}239 - W}{g\,(\Theta_m - \Theta_g)} \text{ cal/g} \cdot {}^0\text{C}$$

Dabei bedeuten:

L	Heizleistung (Watt),
t_d	Heizdauer (sec),
V	Wärmeverlust während der Zeit t_d (Watt),
W	Wasserwert des Kalorimeters (cal/^{0}C),
g	Eingewogene Substanzmenge (g),
Θ_m	Maximaltemperatur des Kalorimeters (^{0}C),
Θ_g	Jeweilige Temperatur der „Umgebung“ (^{0}C).

Bei hinreichend kleiner Temperaturdifferenz $\Theta_m - \Theta_g$ kann, insofern man sich nicht in unmittelbarer Nähe von Umwandlungspunkten u. dgl. befindet, der Verlauf der spezifischen Wärme als linear angesehen werden, so daß der obige Ausdruck praktisch die wahre spezifische Wärme im Temperaturpunkt $\frac{\Theta_m + \Theta_g}{2}$ angibt.

Die Wärmetönungen (Schmelz- und Umwandlungswärmen) errechnen sich analog aus der verbrauchten Gesamtenergie abzüglich der für die Temperaturerhöhung unter- und oberhalb des Grenzpunktes erforderlichen Wärmemengen.

Fehlerquellen.

Die bisher ausgeführten Messungen haben die mit dieser Apparatur mögliche Präzision noch keinesfalls erreicht. Als hauptsächlichste noch auszuschaltende Fehlerquellen sind die beiden folgenden anzusehen:

1. Die Eichung der Thermometer, die nur durch Vergleich mit geeichten Thermoelementen erfolgte, muß bei den üblichen Fixpunkten mittels besonderer Temperaturbäder durchgeführt werden.

2. Die Spannungsschwankungen des Netzes müssen durch passende Regelung vernichtet werden, so daß der Hauptofen eine völlig konstante Temperatur aufweist. (Bevor die Dämpfung der Spannungsschwankungen in der Kalorimeterheizung durch Eisenwasserstoffwiderstände erfolgte, lagen Heizungsschwankungen von $\pm 2\%$ vor.)

Die Genauigkeiten der einzelnen Teilmessungen sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

Die genannten Fehler lassen sich selbstverständlich durch Vervollkommnung der Apparatur weiter herabsetzen. Abgesehen von den eingangs erwähnten notwendigen Verbesserungen wäre noch eine automatische Aufzeichnung von Temperatur, Zeit und auch Heizleistung zweckmäßig, da z. B. kleinere, insbesondere langsam verlaufende Schwankungen subjektiv schwer zu beobachten sind, und daher vom Beobachter oft unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 1.

Meßgenauigkeit.

	%
Spannung	$\pm$ 0,4
Stromstärke	0,4
Zeit	0,1
Wärmeverlust	2,0
Gewicht	0,1
Temperaturdifferenz . . .	0,5

V. Ergebnisse.

Wie anfangs erläutert, bestand die Aufgabe der vorliegenden Arbeit in der Bestimmung der Schmelzwärme des Silberjodids sowie des Verlaufes seiner spezifischen Wärme oberhalb des Umwandlungspunktes.

Zunächst wurde die bereits bekannte Umwandlungswärme nochmals gemessen (Tabelle 2), und zwar, um einer wirklich vollständigen Umwandlung sicher zu sein, mit verschieden großen Temperaturdifferenzen (8 bis 17 Grade) unter- und oberhalb des Umwandlungspunktes.

Tabelle 2.

Umwandlungswärme.

Umwandlungspunkt °C	Umwandlungswärme cal/g	Umwandlungswärme kcal/Mol
147,4	6,59	1,55
147,9	6,11	1,43
148,6	6,34	1,49
149,9	6,30	1,48
148,5 ± 0,5	6,34 ± 0,10	1,49 ± 0,03

Die Unabhängigkeit der gefundenen Werte von der Größe des bei der Umwandlung überbrückten Temperaturintervalls zeigte, daß diese spontan an einem Temperaturpunkt vor sich geht, sich also nicht über ein größeres Gebiet erstreckt. Diese Beobachtung deckt sich mit der anderer Autoren *(10)*, welche die sprunghafte Änderung von Farbe und Doppelbrechung als Kennzeichen für die Umwandlung benutzten.

Der gefundene Wert von 1,49 ± 0,03 kcal/Mol stimmt mit den bisher bekannten Werten (Tabelle 3) innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Die bisher noch nicht bekannte Schmelzwärme wurde fünfmal gemessen (Tabelle 4).

Auch hier ist kein Einfluß der Größe des durchlaufenen Temperaturintervalls (zwischen 5° und 12°) auf die Schmelzwärme zu ersehen.

Tabelle 3.

Übersicht über die Bestimmungen der Umwandlungswärme.

	kcal/Mol
Mallard, Le Chatelier *(25)*	1,60
Bellati, Romanese *(26)*	1,47
Cohen, Joss *(27)*	1,27
van Dobbenburgh (ber.) *(9a)*	$1{,}48_6$
Kelley *(28)*	1,47
Hennicke	$1{,}49 \pm 0{,}03$

Tabelle 4.

Schmelzwärme.

Schmelzpunkt °C	Schmelzwärme cal/g	Schmelzwärme kcal/Mol
540,6	5,94	1,39
541,9	5,70	1,34
541,7	5,61	1,32
547,4	6,10	1,43
545,9	5,44	1,28
$543{,}5 \pm 1{,}3$	$5{,}76 \pm 0{,}12$	$1{,}35 \pm 0{,}03$

Der Verlauf der spezifischen Wärme zwischen Umwandlungs- und Schmelzpunkt wurde durch Messung an sieben Temperaturpunkten festgelegt, wobei außerdem noch je ein Meßpunkt unterhalb des Umwandlungs- und oberhalb des Schmelzpunktes hinzugenommen wurde (Tabelle 5). Durch den Meßpunkt bei 140° C wird der Anschluß an die bisher ausgeführten Bestimmungen der spezifischen Wärme der Tieftemperaturmodifikation hergestellt (Tabelle 6).

Bei der Umwandlung in die α-Modifikation sinkt die spezifische Wärme um etwa 25% ab; sie steigt dann linear bis zum Schmelzpunkt an, wobei die spezifische Wärme der Tieftemperatur-Form erheblich überschritten wird.

Tabelle 5.

Spezifische Wärme.

Modifikation	Temperatur °C		Spezifische Wärme cal/g °C		Molwärme cal/Mol °C	
β, γ	140,4		0,0568		13,34	
	158,3		0,0389		9,13	
	158,2		0,0455		10,68	
	161,8		0,0447		10,50	
		159,5		**0,0430**		**10,10**
	210,4		0,0485		11,39	
	209,5		0,0451		10,59	
	211,0		0,0443		10,40	
		210,3		**0,0460**		**10,80**
	262,9		0,0514		12,07	
	265,9		0,0476		11,18	
		264,4		**0,0495**		**11,62**
	311,1		0,0493		11,58	
	310,3		0,0581		13,65	
α		**310,7**		**0,0537**		**12,61**
	412,9		0,0589		13,83	
	414,2		0,0535		12,56	
	416,7		0,0635		14,91	
		414,6		**0,0586**		**13,76**
	488,5		0,0673		15,80	
	485,9		0,0621		14,58	
	489,8		0,0556		13,05	
		488,1		**0,0617**		**14,49**
	540,4		0,0626		14,70	
	535,9		0,0701		16,46	
	516,7		0,0607		14,25	
	528,5		0,0696		16,34	
		530,4		**0,0657**		**15,43**
	564,1		0,0626		14,70	
Schmelze	561,6		0,0673		15,80	
	556,8		0,0650		15,26	
		560,8		**0,0650**		**15,26**

Tabelle 6.

Übersicht über die Bestimmungen der Molwärme des β- (bzw. γ-) AgJ.

	°C	cal/Mol °C
Nernst, Schwers *(29)*	— 255,3	$3{,}28_7$
Nernst, Schwers *(29)*	— 237,5	$5{,}78_6$
Nernst, Schwers *(29)*	— 187,9	$10{,}81_4$
Nernst *(30)*	— 75	11,29
Koref *(31)*	— 191,5 ÷ — 81,6	11,40
Koref *(31)*	— 77,7 ÷ 0	12,52
Ewald *(32)*	— 137	11,51
Ewald *(32)*	— 38	12,54
Ewald *(32)*	+ 28	13,03
Magnus *(33)*	+ 19 ÷ 100	13,82
Bellati, Romanese *(26)*	+ 14 ÷ 142	13,45
Kelley *(28)*	0	12,43[1])
Kelley *(28)*	+ 50	13,13
Kelley *(28)*	+ 100	13,84
Kelley *(28)*	+ 140	14,40
Hennicke	+ 140,4	13,34

Der von Bellati und Romanese *(26)* bestimmte Wert der spezifischen Wärme oberhalb des Umwandlungspunktes: $c_p = 5{,}77$ cal/g °C bzw. $C_p = 13{,}55$ cal/Mol °C bestätigt qualitativ die hiesigen Messungen, wenn auch ein unmittelbarer Vergleich nicht möglich ist, da er die mittlere spezifische Wärme zwischen 20° und 260° C angibt. Der Wert liegt zwar zahlenmäßig noch etwas höher als der dicht unterhalb des Umwandlungspunktes; jedoch ist er kleiner als nach dem Verlauf der c_p-Kurve unterhalb 146° C zu erwarten wäre [d. h., falls keine Umwandlung stattgefunden hätte].

Daraus folgt aber, daß die wahre spezifische Wärme oberhalb der Umwandlung kleiner als unterhalb derselben ist.

Der Verlauf der Molwärme des α-AgJ kann durch die, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten, Gleichung:

$$C_p = 4{,}615 + 1{,}311 \cdot 10^{-2} T \text{ cal/Mol °C}$$

wiedergegeben werden.

Die spezifische Wärme des geschmolzenen Silberjodids ergab sich etwas kleiner als die des festen Salzes am Schmelzpunkt, jedoch liegt

[1]) Berechnet aus der von Kelley angegebenen Formel:
$C_p = 8{,}58 + 1{,}41 \cdot 10^{-2} T$ cal/Mol° C.

die Abweichung innerhalb der Fehlergrenzen. Der gefundene Mittelwert von 15,3 cal/Mol° C bestätigt die von Kelley ausgesprochene Vermutung, daß die Molwärme des flüssigen Silberjodids am Schmelzpunkt etwa 16 cal/Mol° C betragen dürfte.

Beim Vergleich der hier gefundenen Temperaturen für Umwandlungs- und Schmelzpunkt mit den Literaturwerten zeigen sich stärkere Abweichungen, die offenbar auf Fehler in der Eichung der von uns benutzten Thermoelemente zurückzuführen sind.

	Literaturwerte	Gemessene Werte
Umwandlungspunkt	146,8° C	148,5° C
Schmelzpunkt	555° C	543,5° C

Von einer vollständigen Neueichung wurde wegen des vorläufigen Charakters der Messungen abgesehen; außerdem können die Werte der spezifischen Wärmen, Umwandlungs- und Schmelzwärme davon nur in untergeordnetem Maße beeinflußt sein.

VI. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse (Tabelle 5) sowie der älteren Messungen der spezifischen Wärme des β- (bzw. γ-) AgJ (Tabelle 6) ergibt sich der in Fig. 5 dargestellte Gesamtverlauf der Molwärme C_p des Silberjodids bis zum Schmelzpunkt. Nach Nernst *(30)* läßt sich die C_p-Kurve von tiefen Temperaturen (10° K) bis in die Nähe des Umwandlungspunktes (330° K) mit Hilfe zweier — empirisch ermittelter — Einsteinfunktionen durch die Gleichung:

$$C_p = F(70) + F(220) \cdot 20 \cdot 10^{-5}\, T^{\frac{3}{2}}$$

$F(T)$ = Einstein-Funktion

darstellen.

Zur Berechnung der spezifischen Wärmen bei konstanten Volumen (C_v) nach der bekannten Formel

$$C_p - C_v = \frac{T \cdot a^2 \cdot v_0^2}{v \cdot \varkappa}$$

stehen nur für den Tieftemperaturbereich Daten zur Verfügung:

1. Kompressibilität:

$$\varkappa_{20^\circ C} = 4{,}0 \cdot 10^{-6}\, cm^2\, kg^{-1}$$

(Richards, Jones *(34)*)

2. Dichte:

$$d_{0^\circ C} = 5{,}671$$
$$d_{146^\circ C} = 5{,}685$$

(Cohen, van Dobbenburgh *(9, 9a)*)

3. Ausdehnungskoeffizient:

$$\alpha_{10 \div 70^\circ C} = -4{,}7 \cdot 10^{-6}$$
$$\alpha_{70 \div 142^\circ C} = -1{,}7_5 \cdot 10^{-5}$$

(Fizeau *(14)*, Rodwell *(15)*).

Weitere Messungen, insbesondere über die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten bis zum Umwandlungspunkt, sind nicht vorhanden, so daß der Verlauf der C_v-Kurve des β- (bzw. γ-) AgJ nur angenähert berechnet werden kann.

Es läßt sich jedoch bereits erkennen:

1. Die Molwärme C_v des β- (bzw. γ-) AgJ überschreitet den Dulong-Petitschen Wert von etwa 12 cal/Mol bis zum Umwandlungspunkt. (Die Differenz $C_p - C_v$ beträgt bei 140° C nur etwa $3 \cdot 10^{-2}$ cal/Mol° C.)
2. Am Umwandlungspunkt besitzt die Molwärme C_v jedenfalls eine erhebliche Unstetigkeit.

Dieser Sprung der Molwärme am Umwandlungspunkt steht mit der „Richarzschen Regel" im Einklang, wonach bei allotropen und polymorphen Umwandlungen die Modifikation mit der größeren Dichte die kleinere spezifische Wärme besitzt. Zum Vergleich ist in Fig. 4 der Verlauf der Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur mit eingetragen worden.

Ein ähnliches Verhalten wie das Silberjodid zeigt das diesem nahestehende Doppelsalz Silberquecksilberjodid (Ag_2HgJ_4), welches ebenfalls eine Umwandlung (bei 50° C) aufweist und von Ketelaar *(11, 11a, 11b, 11c)* genauer untersucht wurde. Diese Hochtemperaturmodifikation ist, wie beim Silberjodid, durch ein festes Anionengitter und ein Kationengitter mit statistischer Verteilung gekennzeichnet. Demzufolge erleidet auch das elektrolytische Leitvermögen eine sprunghafte Steigerung bei der Umwandlung; aber im Gegensatz dazu ist für die spezifische Wärme ein praktisch stetiger Übergang zu verzeichnen, falls man von dem starken Anstieg kurz vor der Umwandlung absieht; dieser ist durch ein vorzeitiges, allmählich fortschreitendes, Einsetzen der Umwandlung bedingt, wie auch am Verlauf des elektrischen Leitvermögens zu erkennen ist. Auch der Sprung der Dichte

(— 1%) weist einen erheblich kleineren Betrag als bei AgJ auf (Fig. 5).

Die Ursache ist in dem unterschiedlichen Charakter der beiden Umwandlungen zu suchen. Das Ag_2HgJ_4 geht aus einem tetragonalen (pseudokubischen) in ein kubisch-flächenzentriertes Gitter von fast gleicher Größe über. Die Jodionen bilden beidesmal ein nahezu kubisch-flächenzentriertes Gitter; während die Metallionen in der β-Phase die Eckpunkte dieses Gitters sowie die Mittelpunkte der Seitenflächen einnehmen (die Basismitten bleiben unbesetzt), sind in der α-Phase alle Flächenmitten statistisch besetzt. Daraus folgt, daß der Übergang, abgesehen von der geringfügigen Deformation des Gitters, im wesentlichen in einer „Beweglichmachung" der Metallionen besteht. Die Umwandlung kann sich somit praktisch nur in dem elektrischen Leitvermögen auswirken, während die Dichte und auch die spezifische Wärme nur in untergeordnetem Maße beeinflußt werden.

Die Silberjodid-Umwandlung ist gänzlich anderer Art:

Aus dem kubischen Zinkblendegitter der γ-Phase bzw. dem hexagonalen Wurtzitgitter der β-Phase entsteht ein völlig neues Gitter in der α-Phase, welches aus einem kubisch-raumzentrierten Jodionengitter besteht; die Silberionen besetzen in statistischer Verteilung verschiedenwertige Gitterplätze.

Dieses Gitter ist somit energetisch verschieden von denen der Tieftemperaturmodifikationen, so daß die Umwandlung von vornherein einen unstetigen Verlauf der spezifischen Wärmen erwarten läßt.

Am Schmelzpunkt weist die spezifische Wärme offenbar keine wesentliche Unstetigkeit auf und zeigt damit ein gleiches Verhalten wie die meisten anderen Salze.

Die Größe der Schmelzwärme des AgJ ist, verglichen mit der anderer Silberhalogenide, auffallend klein (Tabelle 7). Dies zeigt sich besonders deutlich bei der Prüfung, inwieweit im vorliegenden Falle die „Richardssche Regel" erfüllt ist. Diese besagt, daß der Quotient aus Schmelzwärme S_s pro Zahl n der Atome im Molekül und der absoluten Schmelztemperatur T_s konstant ist:

$$\frac{S_s}{n \cdot T_s} = \text{konst.}$$

Der Wert der Konstanten beträgt nach Richards 2,2; auf Grund theoretischer Erörterungen erwartet Braunbeck *(35)* 2,65.

Wie die von Braunbeck angegebene Übersicht über zahlreiche Salze zeigt, wird ein so niedriger Wert wie für AgJ sonst nicht er-

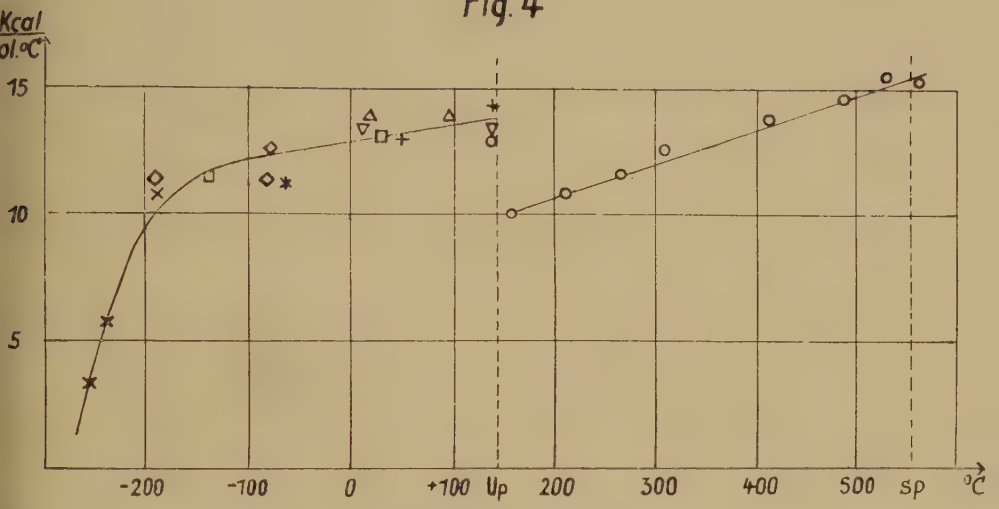
reicht. In Verbindung mit der besonderen Struktur des α-AgJ kann man vermuten, daß ein Teil der zum Schmelzen des Gitters erforderlichen Energie bereits in der Umwandlungswärme enthalten ist.

Tabelle 7.

Schmelzwärme und Richardssche Konstante der Silberhalogenide.

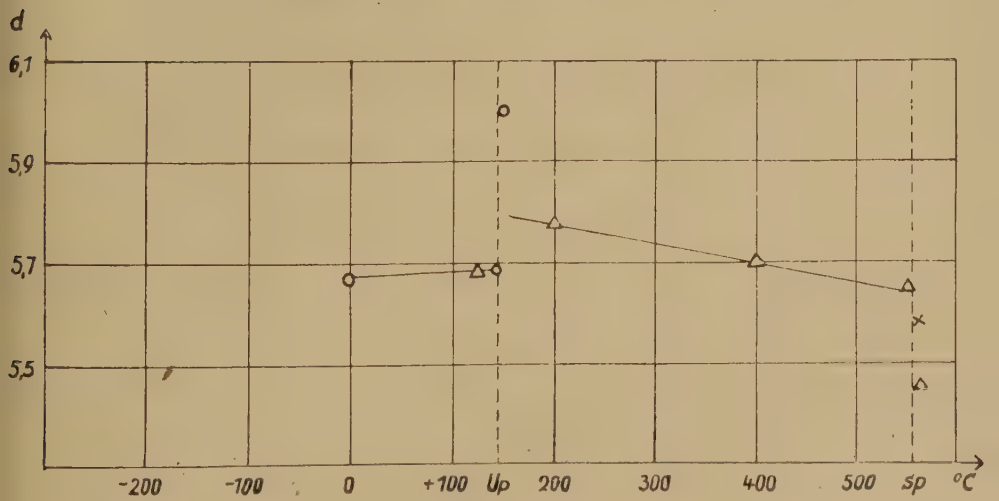
	Schmelzpunkt ^{0}K	Schmelzwärme kcal/Mol	Richardssche Konstante
AgCl . . .	728	3050	2,1
AgBr . . .	708	2370	1,7
AgJ. . . .	828	1350	0,8

Fig. 4



Molwärme des AgJ

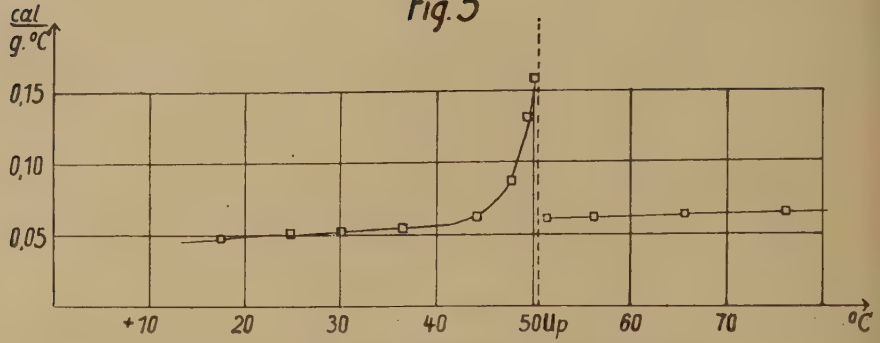
× Nernst, Schwers ◇ Koref ▽ Bellati, Romanese
✱ Nernst △ Magnus
+ Kelley □ Ewald ○ Hennicke



Dichte des AgJ

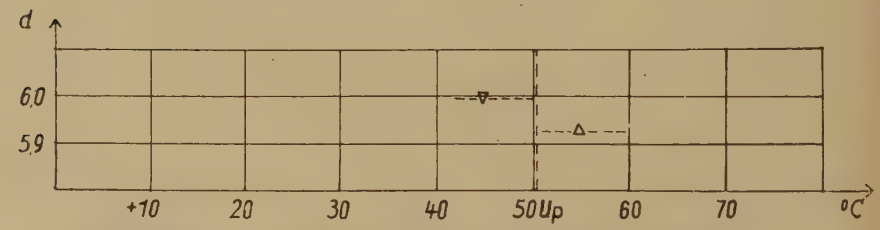
△ Rodwell ○ Cohen, van Dobbenburgh
× Höchberg (39) (extrapoliert)

Fig. 5



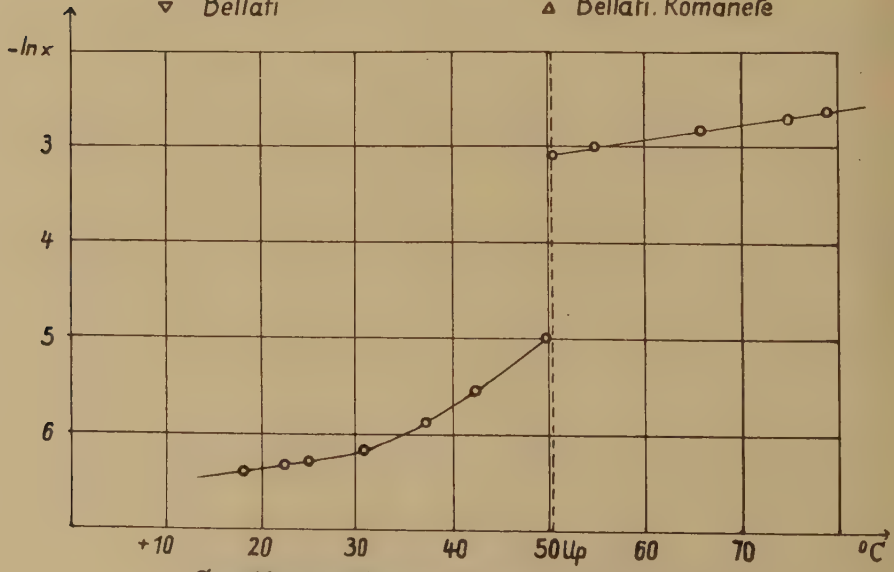
Spezifische Wärme des $Ag_2 Hg J_4$

□ Ketelaar



Dichteänderung des $Ag_2 Hg J_4$ am Umwandlungspunkt.

▽ Bellati △ Bellati. Romanese



Spezifisches Leitvermögen des $Ag_2 Hg J_4$

○ Ketelaar

Herrn Prof. Dr. A. Smekal, welcher die Anregung zu dieser Arbeit gab, bin ich für dauernde Förderung zu größtem Dank verpflichtet; ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. W. Kast für das gezeigte Interesse, Herrn Prof. Dr. H. Pose für wertvolle Ratschläge und Herrn Dozent Dr. E. Rexer für freundlichst gewährte Unterstützung während der Arbeit.

Herr Prof. Dr. L. Pungs vom Institut für Fernmelde- und Hochfrequenztechnik der Technischen Hochschule Braunschweig stellte uns gütigst für längere Zeit einen Diesselhorstschen Kompensationsapparat zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie der Helmholtzgesellschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Mittel sowie Leihgabe von Geräten.

Schrifttumsnachweis

1. R. B. Wilsey: Phil. Mag. **42**, 262, 1921.
1a. R. B. Wilsey: Phil. Mag. **46**, 487, 1923.
2. L. W. Strock: ZS. f. phys. Chem. (B) **25**, 441, 1934.
2a. L. W. Strock: ZS. f. phys. Chem. (B) **31**, 133, 1936.
3. L. Helmholtz: Journ. Chem. Phys. **3**, 740, 1935.
4. N. H. Kolkmeijer, W. J. D. van Dobbenburgh, H. A. Boekenoogen: Proc. Amsterdam **31**, 1014, 1928.
5. N. H. Kolkmeijer, J. W. A. van Hengel: ZS. f. Krist. **88**, 317, 1934.
6. G. Aminoff: ZS. f. Krist. **57**, 180, 1922.
7. Weitere Angaben s.: ZS. f. Krist. — Strukturber. I, II, III.
8. G. Tammann: ZS. f. phys. Chem. **75**, 733, 1911.
9. E. Cohen, W. J. D. van Dobbenburgh: ZS. f. phys. Chem. (A) **137**, 289, 1928.
9a. W. J. D. van Dobbenburgh: Diss. Utrecht 1928.
10. R. Bloch, H. Möller: ZS. f. phys. Chem. (A) **152**, 245, 1931.
11. J. A. A. Ketelaar: ZS. f. Krist. **80**, 190, 1931.
11a. J. A. A. Ketelaar: ZS. f. Krist. **87**, 436, 1934.
11b. J. A. A. Ketelaar: ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 327, 1934.
11c. J. A. A. Ketelaar: ZS. f. phys. Chem. (B) **30**, 531, 1935.
12. P. Rahlfs: ZS. f. phys. Chem. (B) **31**, 157, 1936.
13. A. Smekal: Physik i. regelm. Ber. I; (4), 17, 1936.
14. Fizeau: C. R. **64**, 314, 1867.
15. G. F. Rodwell: Phil. Trans. Roy. Soc. London **173** (III), 1125, 1883.
16. F. Kohlrausch: Pogg. Ann. **142**, 360, 1871.
17. Weitere Angaben: C. Tubandt: Handbuch d. Experimentalphys. (Wien — Harms) XII/1 — Leipzig 1932.
18. A. Eucken: Handbuch d. Experimentalphys. (Wien — Harms) VIII/1. Leipzig 1928.
19. F. M. Jaeger, E. Rosenbohm: Proc. Amsterdam **30**, 905, 1927.
20. A. Perrier, H. Roux: Mém. soc. vaud. **1**, 109, 1923.
21. H. Klinkhardt: Ann. d. Phys. **84**, 167, 1927.
22. H. Seekamp: ZS. f. anorg. Chem. **195**, 345, 1931.

23. G. L. Carpenter, T. F. Harle: Proc. Phys. Soc. **44**, 383, 1932.
24. H. Moser: Phys. ZS. **37**, 737, 1936.
25. E. Mallard, Le Chatelier: C. R. **97**, 102, 1883.
26. Bellati, Romanese: Atti Ist. Ven. (6) **1**, 1883.
27. E. Cohen, E. J. Joss: Verslag. Akad. Wetenschappen Amsterdam **36**, 980, 1927.
28. K. K. Kelley: U. S. Departm. Com. Bur. Mines Bull. 371, 1934.
29. W. Nernst, F. Schwers: Abhandl. Preuß. Akad. Berlin 1914: 55.
30. W. Nernst: Ann. d. Phys. **36**, 395, 1911.
31. F. Koref: Ann. d. Phys. **36**, 49, 1911.
32. R. Ewald: Ann. d. Phys. **44**, 1213, 1914.
33. A. Magnus: Ann. d. Phys. **31**, 597, 1910.
34. T. W. Richards, G. Jones: Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 158, 1909.
34a. T. W. Richards, G. Jones: ZS. f. phys. Chem. **71**, 152, 1910.
35. W. Braunbeck: ZS. f. Phys. **38**, 549, 1926.
36. G. N. Watson: Theory of Bessel Functions, Cambridge 1922.
37. H. S. Carslaw: Introduction to the theory of Fouriers series and integrals and the mathematical theory of the conduction of heat. — London 1906.
38. W. P. White: The modern calorimeter. New York 1928.
39. A. Höchberg: Diss. Frankfurt 1915.

Die Zusammenstellung der meisten Daten erfolgte nach: Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, V. Aufl., Berlin.

Lebenslauf

Am 16. Oktober 1910 wurde ich, Helmut Hennicke, in Leipzig als Sohn des Prokuristen Wilhelm Hennicke und seiner Ehefrau Clara geb. Kummer geboren.

Von 1917 bis 1920 besuchte ich die Vorschule und darauf die Oberrealschule der Franckeschen Stiftungen in Halle (Saale), welche ich Ostern 1929 mit dem Reifezeugnis verließ. Anschließend widmete ich mich dem Studium der Mathematik, Physik und Chemie an der Universität Halle (S.).

Seit 1. April 1935 bin ich am Institut für theoretische Physik als Assistent tätig.